

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04323392 A**

(43) Date of publication of application: **12.11.92**

(51) Int. Cl

**C23G 1/10**

(21) Application number: **03088861**

(22) Date of filing: **19.04.91**

(71) Applicant: **NKK CORP**

(72) Inventor: **MORITA KENJI  
FUKAI HIDEAKI  
SAKIYAMA TOSHIO  
SUENAGA HIROYOSHI  
MINAGAWA KUNINORI**

**(54) METHOD FOR PICKLING TITANIUM MATERIAL**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To uniformly remove a tough scale layer formed on the surface of a Ti material by pickling it with a simple equipment while satisfactorily maintaining the shape and surface roughness of the Ti material.

an aq. soln. contg. 0.2-2.0mol/l fluorine ions (F<sup>-</sup>), 1.0-7.0mol/l chlorine ions (Cl<sup>-</sup>) and 0.05-8.0mol/l ammonium ions (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) at 350°C or by spraying with the soln. to remove scale formed on the surface of the Ti material.

**COPYRIGHT:** (C)1992,JPO&Japio

**CONSTITUTION:** A Ti material is pickled by immersion in

特開平4-323392

(43)公開日 平成4年(1992)11月12日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 23 G 1/10識別記号 庁内整理番号  
7308-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21)出願番号 特願平3-88861

(22)出願日 平成3年(1991)4月19日

(71)出願人 000004123

日本钢管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72)発明者 森田 健治

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本钢管株式会社内

(72)発明者 深井 英明

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本钢管株式会社内

(72)発明者 島山 利夫

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本钢管株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】チタン材の酸洗処理方法

(57)【要約】

【構成】 弗素イオン (F<sup>-</sup> イオン) : 0.2 ~ 2.0 モル/リットル、塩素イオン (Cl<sup>-</sup> イオン) : 1.0 ~ 7.0 モル/リットル、アンモニウムイオン (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> イオン) : 0.05 ~ 8.0 モル/リットルを含有する 50℃以上の水溶液に浸漬するかまたは該液をスプレーしてチタン材表面に形成されたスケールを除去するチタン材の酸洗処理方法。

【効果】 チタン材の形状および表面粗さを良好に維持しつつ、簡便な設備でむらなくチタン材の表層に形成される強固なスケール層スケールを除去することができるチタン材の酸洗処理方法が提供される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 弗素イオン ( $F^-$  イオン) : 0. 2 ~ 2. 0 モル/リットル、塩素イオン ( $Cl^-$  イオン) : 1. 0 ~ 7. 0 モル/リットル、アンモニウムイオン ( $NH_4^+$  イオン) : 0. 05 ~ 8. 0 モル/リットルを含有する水溶液に浸漬するかまたは該液をスプレーしてチタン材表面に形成されたスケールを除去することを特徴とするチタン材の酸洗処理方法。

【請求項2】 前記水溶液の液温が 50°C 以上であることを特徴とする請求項1に記載のチタン材の酸洗処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、チタン材表面をむらなく脱スケールすることができるチタン材の酸洗処理方法に関する。

## 【0002】

【従来技術及び発明が解決しようとする課題】 チタン製品の製造工程中、熱処理、熱間加工によりその表面に酸化スケールが生じるが、この酸化スケールは美観上または機械加工上問題となるため、これを除去して使用することが一般的である。この表面酸化スケールを除去する方法は各種あるが、例えばMaterials & Methods, Vol. 38 (1953), No. 10, p. 107 の記載によれば、薄いスケールは硫酸浸漬後、硝酸浸漬することが、また厚いスケールはソルト処理後、硝酸浸漬、更に濃硝酸浸漬をすることにより除去することがよいといわれている。

【0003】 しかし、チタン材の表面層に形成される厚く強固なスケール、特に 650°C 以上で熱処理した場合に表面に形成されるスケールの除去は通常の酸洗液（例えば硝酸-弗酸の混合液、弗酸-塩素-過酸化水素の水溶液）による酸洗では不可能とされている。そのため、このチタン材の表面の強固なスケールを除去する方法としては、

(1) 溶融アルカリ塩浴を用いる方法。

(2) ショットブラスト等によるスケール破壊後、通常の酸洗を用いる方法。

(3) 特開昭55-145183に開示されているような、超音波を作用させながら酸洗を行う方法。

などが、通常行われている。しかし、上記の方法は、以下の点で欠点をもっている。

【0004】 (1) の方法では、溶融アルカリ塩浴は 450 ~ 600°C という高温を用い、さらに混酸水溶液に浸漬するため工程が煩雑となり、さらに酸濃度を適当に調整しないと脱スケールできなかったり、母材まで溶解されて表面が粗れたりして良好な表面肌とはならない。

【0005】 (2) の方法では、湿式処理と乾式処理を組み合わせた方法であるから処理が煩雑でありしかも処理効率が低いという難点がある。さらに、ショットブラ

ストにより表面が粗くなり、しかもその粗くなつた表面が混酸水溶液処理後も残るため、良好な表面が得られない。また、薄物に適応する場合、製品に変形を及ぼす場合がある。

(3) の方法の場合には、大がかりな装置を必要とする。

【0006】 この発明はかかる事情に鑑みてなされたものであつて、チタン材の形状および表面粗さを良好に維持しつつ、簡便な設備でむらなくチタン材の表面に形成される強固なスケール層を除去することができるチタン材の酸洗処理方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、ショットブラスト、超音波等の機械的処理を伴うことなくチタン材の表面に形成される強固なスケール層（650°C 以上で形成されたスケール層）を除去する方法について詳細に検討した結果、酸性中の  $F^-$  イオン、  $Cl^-$ 、及び  $NH_4^+$  イオンを含む混合水溶液に浸漬、あるいはこの水溶液をスプレーすることにより容易に除去出来ることを新たに見出したものである。

【0008】 すなわち、本発明は、弗素イオン ( $F^-$  イオン) : 0. 2 ~ 2. 0 モル/リットル、塩素イオン ( $Cl^-$  イオン) : 1. 0 ~ 7. 0 モル/リットル、アンモニウムイオン ( $NH_4^+$  イオン) : 0. 05 ~ 8. 0 モル/リットルを含有する水溶液に浸漬するかまたは該液をスプレーしてチタン材表面に形成されたスケールを除去することを特徴とするチタン材の酸洗処理方法を提供する。

【0009】 この洗浄液の脱スケール能力は極めて大きく、従来のような前処理を必要としない。特に、温度が 50°C 以上の時、安定した脱スケール能力を有するので、制御は容易である。なお、ここでチタン材とは、チタンを 50 at% 以上含有する材料をいい、純チタン、各種チタン合金、チタン基各種金属間化合物をいう。本発明に係る酸洗処理方法において使用される混酸、添加剤及びその含有割合について、図面を参照しつつ説明する。

(1) 酸性中の弗素イオン（弗酸）について。

【0010】 酸性中の弗素イオンは酸洗速度を維持するのに必要なイオンであり、図 1 に示すように、最低で 0. 2 モル/1 以上である必要があり、含有量が多ければ多いほど酸洗速度は上昇するが、50°C 以上で弗酸含有量が 2. 0 モル/1 以上ある場合は酸洗速度は安定せず制御困難となる上に、酸洗むらが起り均一な板厚分布が得られない。

(2) 酸性中の塩素イオン（塩酸）について。

弗酸単独溶液では、チタン材の酸洗が進むと次第に酸洗速度が低下してくる。これは次式に示すように、



の反応が起こり、チタン1モルについて弗素4モルが消費されることが原因である。そのため、弗素イオンと共に



【0011】の反応が生じ、塩素イオン含有によりチタン1モルの溶解について弗素イオンの消費が4モルから2モルと減少し酸洗能力が持続するようになる。この効果を得るためにには、図2に示すように塩素イオンが最低でも1.0モル/1必要となる。また、塩素イオンを7.0モル/1以上としても効果は上がらない。

(3) アンモニウムイオンについて。

【0012】アンモニウムイオンは酸化スケールをむらなく除去するために必要なイオンであり、図3に示すように、強酸性中において、アンモニウムイオンが0.05モル/1以下の場合には板厚分布(酸洗むら)が大きいが、0.05モル/1以上となると板厚分布が小さくなり、0.2モル/1以上で板厚差を押える効果は飽和し、その効果は8.0モル/1まで持続する。8.0モル/1以上では、アンモニウムイオンは50℃以上の水に容易に溶解しない。

(4) 温度について。

【0013】図4に示すように、温度50℃以下では脱スケール効果は小さく、全面酸洗することが困難である。従って、液温は50℃以上とすることが好ましい。100℃近くであっても、酸洗速度には大差はない。

【0014】

【実施例】サンプルとして、50×50×1mmの板状の純チタン、Ti-6Al-4V、Ti-15V-3Cr-3Sn、TiAlの各チタン材を作製し、各700℃×3時間の大気熱処理を施し表面にスケール層を形成した。溶液として、1リットル中の弗酸、塩酸、塩化アンモニウム、弗化ナトリウムの濃度を種々変化させたものを使用した。それぞれの濃度範囲は、

弗酸 0.0~3.5%

塩酸 0.0~7.4%

塩化アンモニウム 0.0~4.0wt%

弗化ナトリウム 0.0~3.0wt%

とした。酸洗液温度は、25℃から100℃まで変化させた。

【0015】また、酸洗速度の評価は各サンプルを10分間酸洗した上で減少した質量を天秤で測定した。酸洗

\*に塩素イオンを含有させることによって、

むらは各サンプルを10分間酸洗した上で板厚の最大値と最小値の差(板厚差)を板厚計で測定して評価した。処理枚数の評価として何枚のサンプルが10分間の酸洗で全面脱スケールできるかを評価方法とした。

【0016】表1は、各イオン濃度に於ける各サンプル10の10分後の質量の減少量(図1に対応)と、板厚の最大値と最小値の差(板厚差)(図3に対応)を示したものである。なお、表1中、実施例はこの発明の範囲内の液組成を有するもの、比較例はその範囲から外れる液組成を有するものを示す。この表1に示すように、本発明の範囲内の実施例の場合には、スケールを有効に除去できており、また厚さむらも少ないことが確認された。

【0017】表2は、弗酸0.235%、弗化ナトリウム0.5wt%、塩化アンモニウム0.3wt% (弗素イオン濃度0.237モル/1、アンモニウムイオン0.02056モル/1に相当する)としたときの、80℃での塩素イオンのモル濃度と全面酸洗脱スケール処理が可能な枚数を示したものである(図2に対応)。この表2に示すように、塩素イオンモル濃度が1.0~7.0モル/リットルであれば、酸洗能力の持続力が良好であることが確認された。

【0018】表3は、塩酸5.55%、弗酸0.235%、弗化ナトリウム0.5wt%、塩化アンモニウム0.3wt% (弗素イオン濃度0.237モル/1、塩素イオン1.58モル/1、アンモニウムイオン0.056モル/1に相当する)の時の、温度と10分間の質量の減少量を示したものである。(図4に対応)この表3に示すように、液温が50℃以上の場合に、良好なスケール除去能力を発揮することができる事が確認された。

【0019】

【発明の効果】この発明によれば、チタン材の形状および表面粗さを良好に維持しつつ、簡便な設備でむらなくチタン材の表層に形成される強固なスケール層スケールを除去することができるチタン材の酸洗処理方法を提供することができる。

【0020】

【表1】

材料	試洗液	各イオンモル濃度(モル/1) 10分後の質 量減少量(g)			
		塩素イオン	堿基イオン	アンモニウムイオン	質量減少量(g)
純チタン 比較鋼	堿基塩酸系 (25°C)	0.000	1.521	0.000	0.000
		0.119	1.577	0.058	0.000
		0.118	1.521	0.000	0.000
		0.118	1.577	0.058	0.000
		0.237	1.521	0.000	0.000
		0.237	1.577	0.058	0.000
	硝基酸(25°C)	1.178	0.000	0.000	0.230
	硫酸(25°C)	1.175	0.000	0.000	2.980
	堿基塩酸系 (80°C)	0.000	1.521	0.000	0.070
		0.237	0.507	0.000	0.071
		1.778	1.539	0.018	0.732
		0.118	1.577	0.058	0.075
Ti-8Al -4V 鋼 Ti-15V -3Cr-35Ni Ti-Al	堿基塩酸系 (80°C)	2.238	2.588	0.561	3.500
		1.175	0.000	0.000	1.340
		1.175	0.000	0.000	1.920
		0.237	1.577	0.058	0.781
		0.594	1.577	0.058	0.878
		0.237	1.801	0.280	0.785
	堿基塩酸系 (80°C)	0.594	1.801	0.280	0.755
		0.945	1.801	0.280	0.780
		1.651	2.081	0.581	1.200
		0.237	1.577	0.058	0.340
	0.594	1.577	0.058	0.566	
	0.237	1.577	0.058	0.230	
	0.594	1.577	0.058	0.480	
	0.237	1.577	0.058	0.530	
	0.594	1.577	0.058	0.701	

ただし、硝基酸の硝酸イオンモル濃度は、2.057mol/l

硫酸の硫酸イオンモル濃度は、0.441mol/l

【0021】

【表2】

塩素イオン 濃度(mol/l)	除塩率(%)
0.583	8.000
0.816	12.000
1.070	45.000
1.577	51.000
3.604	58.000
4.816	60.000
5.831	63.000
8.646	65.000
7.859	65.000

【0022】

【表3】

上湯温 度(°C)	質量減少量(g/10分)
25.000	0.000
40.000	0.150
50.000	0.705
60.000	0.756
70.000	0.750
80.000	0.781
90.000	0.832
100.000	0.833

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】80°Cの塩酸硫酸系水溶液中の硫酸濃度とスケール除去量の関係を示すグラフ。

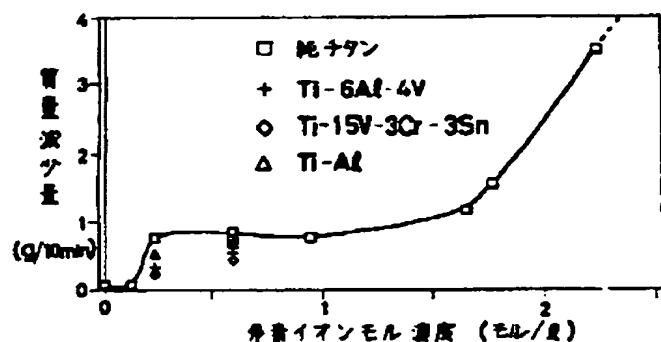
【図2】水溶液中の塩素イオン濃度と処理枚数との関係を示すグラフ。

【図3】水溶液中のアンモニウムイオン濃度と板厚差との関係を示すグラフ。

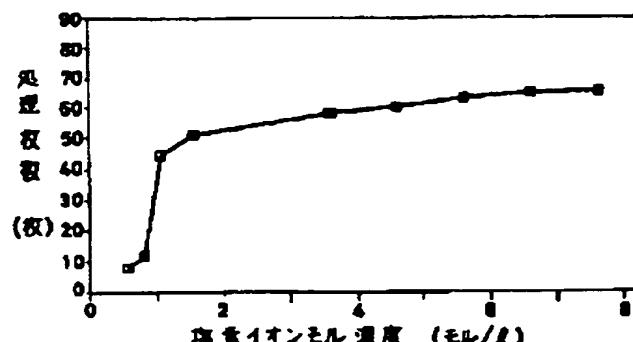
30 【図4】水溶液の温度とスケール除去量との関係を示すグラフ。

BEST AVAILABLE COPY

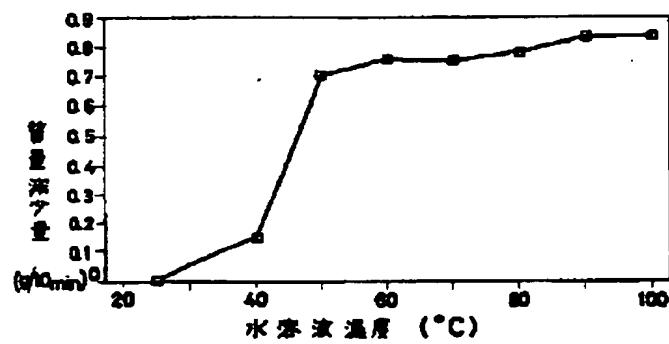
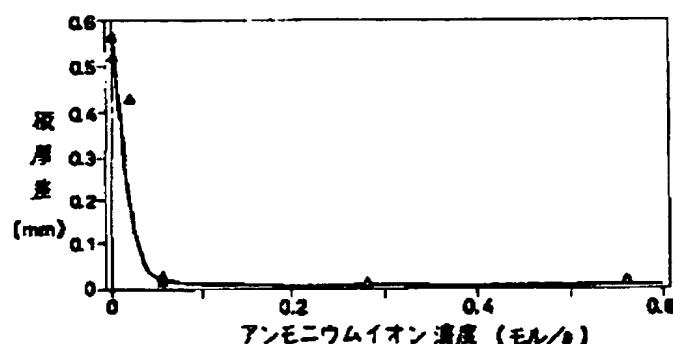
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 末永 博義  
 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
 本钢管株式会社内

(72)発明者 皆川 邦典  
 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
 本钢管株式会社内

BEST AVAILABLE COPY